

超细磁性钴粉的制备及磁性能

肖欢欢 付志强 陈光艳 龙 沁 邓 怡* 谢克难*

(四川大学化学工程学院, 成都 610065)

摘要: 在室温条件下, 水溶液中以聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)作为分散剂, 水合联氨为还原剂, 制备超细磁性钴粉。用扫描电子显微镜(SEM)、X 射线衍射仪(XRD)、能谱仪(EDS)和振动样品磁强计(VSM)对其进行表征。结果显示: 超细磁性钴粉为蠕虫状微球, 粒径约为 $0.8\ \mu\text{m}$, 晶型为面心立方(FCC)和六方密堆积(HCP)结构, 饱和磁化强度为 $25.6\ \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$, 矫顽力为 $499.2\ \text{Oe}$ ($1\ \text{Oe}=79.5775\ \text{A}\cdot\text{m}^{-1}$, 测试温度为 $298.15\ \text{K}$)。

关键词: 水合联氨; 超细磁性钴粉; 饱和磁化强度; 矫顽力

中图分类号: O614.81 文献标识码: A 文章编号: 1001-4861(2016)05-0806-05

DOI: 10.11862/CJIC.2016.105

Synthesis and Magnetic Property of Ultrafine Cobalt Powder

XIAO Huan-Huan FU Zhi-Qiang CHEN Guang-Yan LONG Qin DENG Yi* XIE Ke-Nan*

(School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Ultrafine magnetic cobalt powder has been successfully prepared at room temperature. The preparation method involves the chemical reduction of cobalt ions with distilled water as solvent, hydrazine as reducing reagent and a trace amount of polyvinylpyrrolidone K30 (PVP) as dispersant. The product was characterized by Scanning electron microscope (SEM), Electron X-ray diffraction (XRD), Energy dispersive spectrometer (EDS) and Vibrating sample magnetometer (VSM). The results show that the prepared magnetic cobalt powder possesses a worm-like microsphere with an average diameter of about $0.8\ \mu\text{m}$, composed of the face-centered cubic (FCC) and hexagonal close-packed (HCP) structures. It exhibits a decreased saturation magnetization value of $25.6\ \text{emu}\cdot\text{g}^{-1}$ and an enhanced coercivity of $499.2\ \text{Oe}$ at $298.15\ \text{K}$ ($1\ \text{Oe}=79.5775\ \text{A}\cdot\text{m}^{-1}$).

Keywords: hydrazine; ultrafine magnetic cobalt powders; magnetization; coercivity

超细磁性钴粉由于其优异的物理化学性质, 广泛应用于磁记录、高密度信息磁性存储、永磁材料、催化、生物抗癌药物等领域^[1-6]。研究发现钴颗粒的粒径和形貌对其磁性能, 尤其是矫顽力有显著的影响^[7-9]。据文献报道^[9-10], 微米级的钴粉在 $298.15\ \text{K}$ 条件下, 片状钴粉的矫顽力约为 $137\ \text{Oe}$, 树枝状钴粉的矫顽力约为 $75\ \text{Oe}$, 花状钴粉的矫顽力约为 $105\ \text{Oe}$, 均高于块状钴的矫顽力(约 $10\ \text{Oe}$), 但都未达到永磁材料^[10]($\geq 30\ 000\ \text{A}\cdot\text{m}^{-1}$, $1\ \text{Oe}=79.5775\ \text{A}\cdot\text{m}^{-1}$)

的标准。较高的矫顽力是信息存储的重要因素, 因此高矫顽力的钴粉成为研究永磁材料方面的焦点^[11]。

超细钴粉的制备方法众多^[12-15], 实验室应用较多的是液相还原法, 常用次亚磷酸钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$)、硼氢化钠 (NaBH_4)、水合联氨 ($\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) 等作还原剂。次亚磷酸钠或硼氢化钠作还原剂时, 会引入磷或硼等杂质, 降低钴粉的磁性能; 而采用水合联氨作还原剂时, 其氧化产物是 N_2 , 不会引入其他杂质元素, 获得的产品纯度较高, 常被用于制备金属

收稿日期: 2016-01-07。收修改稿日期: 2016-03-20。

*通信联系人。E-mail: 18210357357@163.com; xiekenan63@163.com

粉末^[16]。

因此本文在室温条件下,水溶液中以水合联氨为还原剂,制备高纯度、较高矫顽力的超细磁性钴粉,体系中加入聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)作为分散剂包裹钴粒子,以解决粒子间易团聚而影响磁性能的问题^[17]。此方法工艺条件简单,原料价廉易得,能耗低。制备较高矫顽力的钴粉能在高密度信息存储技术领域发挥良好的应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、氢氧化钠(NaOH)、水合联氨($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、无水乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)、聚乙烯吡咯烷酮 K30(PVP)、硼氢化钠(NaBH_4)均为化学分析纯试剂,购自成都科龙化工试剂厂,蒸馏水为实验室自制。

实验所用仪器:电子天平(上海力能电子设备公司)、数显恒温水浴锅(国华电器有限公司 HH-1 型)、电动搅拌器、冷冻干燥机(无锡久平有限公司, FD-1A-50)、扫描电子显微镜(FE-SEM, JSM-7500F, JEOL)、X 射线衍射仪(XRD, Philips X'Pert Pro MPD)和振动样品磁强计(VSM, Lake Shore 7410)。

1.2 制备过程

室温下,将 4 g NaOH , 10 mL H_2O 加入到 50 mL

的三颈瓶中,搅拌至溶液温度降至室温,加入 5 mL 含有微量 PVP 的 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CoCl_2 溶液,5 min 后加入 1 mL $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,30 min 后停止反应。用磁铁吸附分离固体产物,并分别用蒸馏水和无水乙醇洗涤至中性,置于冷冻干燥机中干燥。

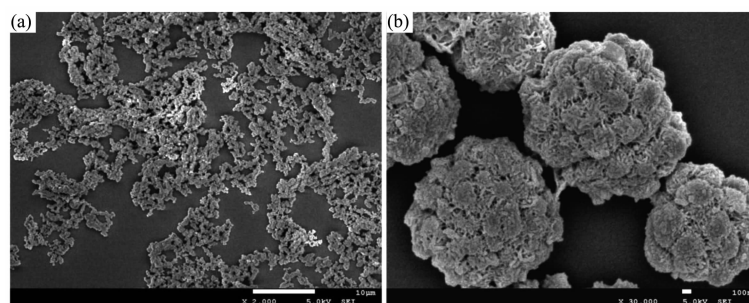
1.3 分析与测试

采用日立 JSM-7500F 型 SEM 观测样品的粒径及形貌,加速电压为 5 kV;采用 Philips X'Pert Pro MPD 型 X 射线衍射仪分析样品的晶体结构,辐射源为 $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154 \text{ 249 nm}$),管电压为 35 kV,管电流为 30 mA, 2θ 范围为 $20^\circ \sim 95^\circ$;用 EDS 分析样品的成分,VSM 测试样品的磁性能(测试温度为 298.15 K)。

2 结果与讨论

2.1 超细磁性钴粉的形貌表征及分析

图 1 为室温条件下制备的超细磁性钴粉不同放大倍数的 SEM 图像。由图可以看出,在低放大倍数下,制备得到球形的超细磁性钴粉;而在高放大倍数下,钴粉表面不光滑,是由蠕虫状组装而成的花椰菜状的一类球形颗粒,平均粒径约为 $0.8 \mu\text{m}$,有轻微的线性组装,这可能是由于当钴颗粒生长到某一尺寸的时候,由于其自身固有的自发磁场,钴颗粒会沿着自发的磁场线排列^[18-20]。



(a) Low magnification; (b) High magnification

图 1 室温下制备得到的超细磁性钴粉的 SEM 图像

Fig.1 SEM images of ultrafine Co powder prepared at room temperature

2.2 超细磁性钴粉的晶体结构与组成

为了比较制备的超细磁性钴粉(标号样品 3)的磁性能,制备两种钴粉,分别标号为样品 1 和样品 2。样品 1 是体系中不加入聚乙烯吡咯烷酮(PVP),其他反应条件与样品 3 相同而得到的产物;样品 2 是用微乳液法制备的由片层状组成的绒球状颗粒。图 2 为不同条件下制备的磁性钴粉的 XRD 图。运用

Jade6.0 软件对图进行分析可知,室温下制备的超细钴粉(样品 3)是由面心立方(PDF No.15-0806)和密排六方(PDF No.05-0727)两种晶体结构组成。其中,衍射角 2θ 为 44.762° 、 51.522° 、 75.853° 、 92.224° 的特征衍射峰分别对应面心立方钴单质的 (111)、(200)、(220) 和 (311) 晶面。衍射角 2θ 为 41.683° 、 44.762° 、 47.568° 的特征衍射峰分别对应密排六方钴单质的

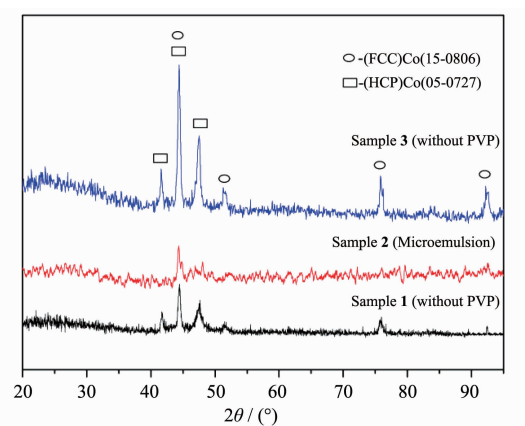


图 2 不同条件下制备得到的磁性钴粉的 XRD 图

Fig.2 XRD patterns of ultrafine Co powders prepared under different conditions

(100)、(002)、(101)晶面。结果表明,样品 1 和样品 3 均是面心立方和密排六方结构共存的混合晶体,添加 PVP 后,制备的钴粉晶体结构的衍射峰有所增强;样品 2 只出现一个较弱的衍射峰,对应钴单质密排六方的(002)晶面,表明此钴粉按(002)晶面择优生长。

图 3 为在室温条件下制备的超细磁性钴粉(样品 3)EDS 能谱。由图可以看出,超细钴粉样品主要由钴元素(质量分数 94.98%)和少量碳元素、氧元素组成,无其他的杂质峰。其中部分碳元素和氧元素可能是因为检测过程中从空气中带入。另一部分可能来源于钴单质表面轻微的氧化,或者合成初期氢氧化钠吸收二氧化碳带入碳酸根,但分析 XRD 图,没有氧化钴、碳酸钴、碳酸钠晶体的衍射峰,可认为制备的超细钴粉纯度较高。

2.3 超细磁性钴粉的磁性能分析

图 4 中(a),(c),(e)分别是样品 1,2,3 的 SEM 图,(b),(d),(f)是与之对应的 298.15 K 条件下的磁滞回线图,图中右下角的小图是对应的磁滞回线局部放大图。表 1 列出了 3 个样品的粒径和磁性能数据。

由表 1 可知,3 个样品的饱和磁化强度均低于块状钴材料^[21](168 emu·g⁻¹, 298.15 K)。样品 1 的饱和磁化强度较大,为 147.8 emu·g⁻¹,样品 3 的饱和磁化强度最小,仅为 25.6 emu·g⁻¹,可能是因为样品的制备过程中,加入了少量的表面活性剂 PVP,PVP 分子中的极性基团以化学键或物理吸附的方式与表面的 Co 离子结合,引起 Co 离子周围环境的晶体场发生变化,使 Co 离子产生表面各向异性场,导致 Co 离子的自旋被钉扎,且聚集在钴粉表面的吸附物会

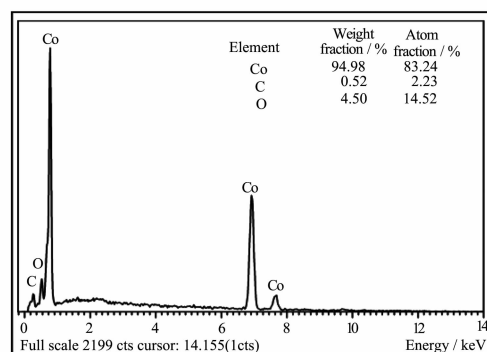


图 3 室温条件下制备得到的超细磁性钴粉的 EDS 能谱

Fig.3 EDS spectrum of ultrafine Co powder prepared at room temperature

对原子磁矩产生钉扎效应,使得钴粉难以被磁化而使其饱和磁化强度降低^[22-23]。

3 个样品的矫顽力均高于块状钴材料(10 Oe, 298.15 K),样品 3 的矫顽力较大,为 499.2 Oe。与文献^[21]报道的相似方法制备的钴粉(208 Oe, 298.15 K)相比,本文制备的超细磁性钴粉(样品 3)的矫顽力显著增强。根据磁性颗粒球链模型公式^[24]磁性颗粒的矫顽力 H_{cn} 为:

$$H_{cn} = \frac{\mu}{R} (6K_n - 4L_n) \quad (1)$$

式中, μ 为磁偶极矩; R 为磁性颗粒半径; K_n , L_n 为磁性颗粒间相互作用常数; n 为磁性球链模型中颗粒编号。磁性颗粒的矫顽力 H_{cn} 与其粒径 R^3 成反比,即颗粒粒径越小,其矫顽力越大。样品 1,2 满足此规律,但是样品 3 却不满足。前人的研究^[25-26]指出,磁性钴粉的矫顽力不仅与颗粒粒径有关,还会受到形状各向异性、磁晶各向异性与晶体缺陷等因素的共同影响。若磁性钴粉的形状各向异性及磁晶各向异性较大,均会阻碍其内部磁畴壁运动和磁矩转动,使其矫顽力升高。文献报道^[27]密排六方结构的(100)晶面和(002)晶面对磁性钴粉的磁晶各向异性影响较大,(100)是削弱整体磁晶各向异性的效果,而(002)是增强整体磁晶各向异性的效果。样品 1 和样品 3 均为面心立方和密排六方结构共存的混合晶体,均有(100)晶面和(002)晶面。与样品 3 相比,样品 1 衍射峰强度较低,粒径较大,使其矫顽力较低。样品 2 粒径较小,具有(002)晶面,但其由片层状组成的绒球状颗粒,球状颗粒的形状各向异性较低^[28],共同作用使矫顽力大小介于样品 1 和 3 两者之间。样

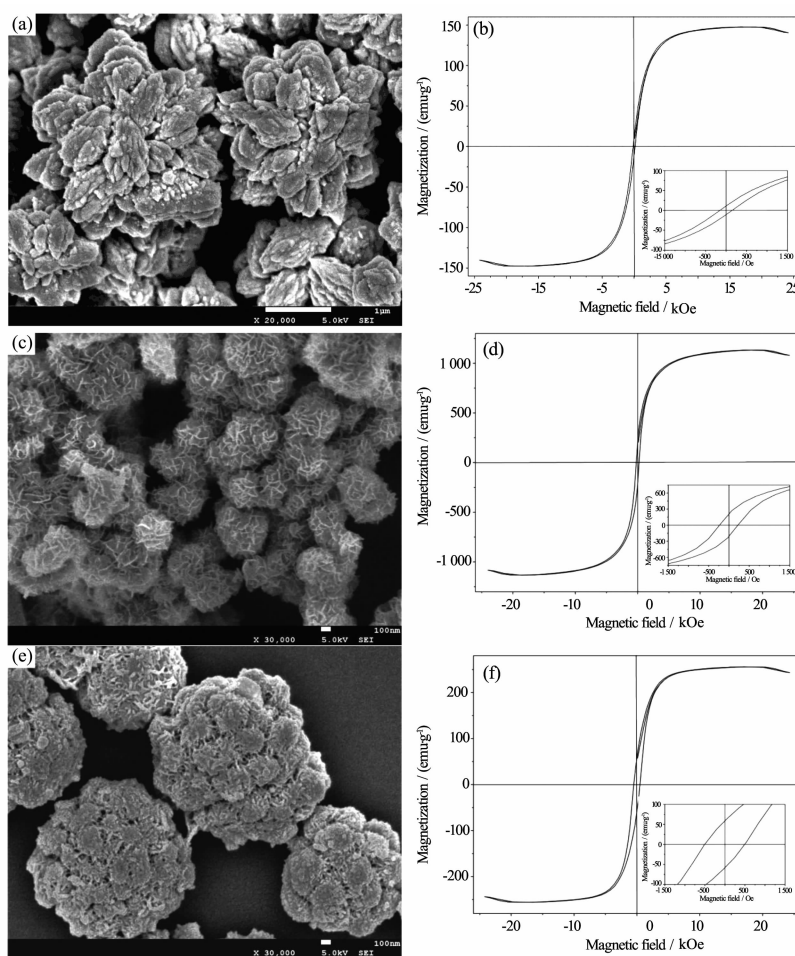


图 4 (a), (c), (e)不同条件下制备得到的超细磁性钴粉的 SEM 图像; (b), (d), (f)分别对应(a), (c), (e)的室温磁滞回线
Fig.4 (a), (c), (e) SEM images of Co powders prepared under different conditions; (b), (d), (f) the corresponding magnetic hysteresis loops of (a), (c), (e) at room temperature, respectively

表 1 钴粉样品的粒径和磁学参数

Table 1 Particle size and magnetic properties of Co powder samples

Sample	Particle size / μm	Magnetization / ($\text{emu} \cdot \text{g}^{-1}$)	Coercivity / Oe
1	1.5	147.8	147.9
2	0.2	113.3	227.5
3	0.8	25.6	499.2

品 3 为蠕虫状微球超细磁性钴粉,表面粗糙,存在较大的形状各向异性,粒径介于 1 和 3 两者之间,且具有密排六方结构,磁晶各向异性较大,共同作用使其矫顽力最高。综上所述,制备的超细磁性钴粉的较高矫顽力是受到颗粒粒径、形状各向异性以及磁晶各向异性的共同作用的结果。

3 结 论

在室温条件下,水溶液中以聚乙烯吡咯烷酮

K30(PVP)作为分散剂,水合联氨为还原剂,成功制备了一种超细磁性钴粉。结果表明:制备的超细钴粉为蠕虫状微球,粒径约为 $0.8 \mu\text{m}$,有轻微的自组装现象,晶型为面心立方(FCC)和六方密堆积(HCP)结构,纯度较高,饱和磁化强度为 $25.6 \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$,矫顽力为 499.21 Oe。制备的超细钴粉具有较高的矫顽力,使其在高密度信息存储技术等领域具有潜在的应用价值。

Supporting information is available at <http://www.wjhxsb.cn>

参考文献:

- [1] Zhu Y T, Manthiram A. *J. Am. Ceram. Soc.*, **1994**, **77**(10): 2777-2778
- [2] Dry M E. *Catal. Today*, **1990**, **6**(3):183-206
- [3] LU Yong(路勇), DENG Cun(邓存), DING Xue-Jia(丁雪加), et al. *Chin. J. Catal.* (催化学报), **1995**, **16**(6):447-452
- [4] Hergt R, Dutz S, Müller R, et al. *J. Phys.: Condens. Matter*, **2006**, **18**(38):S2919
- [5] Habib A H, Ondeck C L, Chaudhary P, et al. *J. Appl. Phys.*, **2008**, **103**(7):07A307
- [6] Del Villar M, Muro P, Sanchez J M, et al. *Powder Metall.*, **2001**, **44**(1):82-90
- [7] Leslie-Pelecky D L, Rieke R D. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**(8): 1770-1783
- [8] Fan N, Yu H, Ju Z, et al. *Mater. Lett.*, **2009**, **63**(5):551-553
- [9] DUANG Lian-Feng(段连峰). *Thesis of the Doctorate of Jilin University*(吉林大学博士论文). **2011**.
- [10] FENG Duan(冯端), ZHAI Hong-Ru(翟宏如). *Metal Physics: Vol. 4, Superconductivity and Magnetism*(金属物理学:4卷, 超导电性和磁性). Beijing: Science Press, **1999**.
- [11] Xie Q, Dai Z, Huang W, et al. *Nat. Nanotechnol.*, **2005**, **16**(12):2958
- [12] Viau G, Ravel F, Acher O, et al. *J. Appl. Phys.*, **1994**, **76**(10):6570-6572
- [13] Murray C B, Sun S, Doyle H, et al. *MRS Bull.*, **2001**, **26**(12): 985-991
- [14] Giersig M, Hilgendorff M. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **1999**, **32**(22):L111
- [15] Puentes V F, Zanchet D, Erdonmez C K, et al. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, **124**(43):12874-12880
- [16] LI Hong(李红), LIU Ying(刘颖), ZHAO Xiu-Chen(赵修臣). *J. Magn. Mater. Device*(磁性材料及器件), **2012**, **43**(2):36-39
- [17] LI Ling(李玲). *Surfactant and Nanotechnology*(表面活性剂与纳米技术). Beijing: Chemical Industry Press, **2004**.
- [18] Black C T, Murray C B, Sandstrom R L, et al. *Science*, **2000**, **290**(5494):1131-1134
- [19] Gong C, Tian J, Zhao T, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2009**, **44**(1): 35-40
- [20] Zhang Y J, Yao Q, Zhang Y, et al. *Cryst. Growth Des.*, **2008**, **8**(9):3206-3212
- [21] Chen H, Xu C, Zhou X, et al. *Mater. Res. Bull.*, **2012**, **47**(12):4353-4358
- [22] WEN Shu-Lai(温术来). *Thesis of the Doctorate of Beijing Institute of Technology*(北京理工大学博士论文). **2014**.
- [23] LIN Yun(林云), ZHU Shi-Fu(朱世富), ZHAO Bei-Jun(赵北君), et al. *Chinese J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), **2004**, **20**(9): 1040-1044
- [24] Pérez-Dieste V, Castellini O M, Crain J N, et al. *Appl. Phys. Lett.*, **2003**, **83**(24):5053-5055
- [25] Puentes V F, Krishnan K M, Alivisatos A P. *Science*, **2001**, **291**(5511):2115-2117
- [26] Xu C J, Zhao G Z, Liu Y Q, et al. *Mater. Lett.*, **2013**, **110**: 87-90
- [27] Ren Y, Liu Q F, Wang B J, et al. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **2009**, **42**(10):105002-105005
- [28] WAN De-Fu(宛德福), MA Xing-Long(马兴隆). *Magnetic Physics*(磁性物理学). Chengdu: University of Electronic Science and Technology Press, **1994**.